

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
H 0 1 M 8/02 8/10		H 0 1 M 8/02 8/10	B 5 H 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数7 ○ L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-273688

(22) 出願日 平成11年9月28日(1999.9.28)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 山本 雅夫

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 藤井 寛

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 100072431

弁理士 石井 和郎

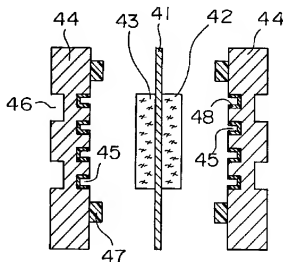
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体高分子電解質型燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 セパレータのガス流通溝を水滴が閉塞することによる燃料電池の性能の低下を防ぐ。

【解決手段】 固体高分子電解質膜41を挟持する燃料極42と酸化剤極43の両外面に、反応ガス流通溝45を備えたセパレータ44を、反応ガス流通溝45が燃料極42または酸化剤極43に面するように配置し、ガスシール層47で気密に保持して構成する。セパレータの内表面の少なくとも一部には、例えば(ポリ)アミノ酸またはタンパク質からなる親水性塗膜48を備え、セパレータに冷却水流通溝46を設けて燃料電池を構成する。

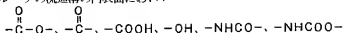


1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体高分子電解質膜からなる電解質層と、前記電解質層を挟む一対の電極層と、ガス流通溝を備え、前記電極層の外側に配された一対のセパレータとからなる単電池であって、一方のセパレータのガス流通溝に燃料ガスが供給され、他方のセパレータのガス流通溝に酸化剤ガスが供給される単電池を積層してなる固体高分子電解質型燃料電池であって、各セパレータのガス流通溝の内表面に親水性塗膜が形成されていることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項2】 前記セパレータの流通溝の内表面におい*



または $-\text{NHCONH}-$

で示される部分を有する有機化合物からなることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項5】 前記セパレータの流通溝の内表面において、前記親水性塗膜の境界表面張力を γ_a 、それ以外の面の境界表面張力を γ_b とした場合、

関係式(1): $\gamma_a > \gamma_b$

が成り立つことを特徴とする請求項2～4のいずれかに記載の固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項6】 前記セパレータの流通溝の内表面において、前記親水性塗膜の水に対する接触角を θ_a 、それ以外の面の水に対する接触角を θ_b とした場合に、

関係式(2): $\theta_a < \theta_b$

が成り立つことを特徴とする請求項2～4のいずれかに記載の固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項7】 各セパレータが前記電極層と接触する部分に金属被膜が形成されたことを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の固体高分子電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固体高分子電解質膜を用いる固体高分子電解質型燃料電池に関する。さらに具体的には、本発明は、燃料電池内の単電池を構成するセパレータに設けられる反応ガスの流通溝の構成に関する。

【0002】

【従来の技術】図1は、従来からの固体高分子電解質型燃料電池の単電池の基本構成を示す概略断面図である。固体高分子電解質膜11の両側に、電極である燃料極12と酸化剤極13とを配置し、さらにその両外側に、セパレータ14を配置する。このセパレータ14には、燃料極12に燃料ガスを供給し、酸化剤極13に酸化剤ガスを供給するガス流通溝15と、冷却水を通して燃料電池を適正温度に維持するための冷却水流通溝16とを設ける。また、セパレータ14は、ガス流通溝15が燃

2

*で、重力方向に対し最も下側に位置する面にのみ親水性塗膜が形成されていることを特徴とする請求項1記載の固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項3】 前記セパレータの流通溝の内表面において、重力方向に対し最も下側に位置する面に親水性塗膜が形成され、その他の面に親水性塗膜が形成されていることを特徴とする請求項1記載の固体高分子電解質型燃料電池。

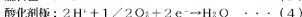
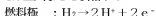
【請求項4】 前記親水性塗膜が、

【化1】

※図1または酸化剤極13に面するように配置し、ガスシール層17により気密性を保持しながら単電池を構成する。次に、図2は、図1に示す単電池を積層して構成される燃料電池積層体の部分概略側面図である。単電池が発生する電圧は1ボルト程度であるため、燃料電池は図1に示すように、単電池の積層体として構成される。この積層体においては、複数の単電池21を積層し、その両端に集電板22を配置し、さらにその外側に電気絶縁性を有する絶縁板23を配置する。そして、締付板24で挟み、締付ボルト25、皿バネ26および締付ナット27を用いて締付板24で積層体を締め付け、加圧しながら保持する。次に、図3は、ガス流通溝を有するセパレータの概略斜視図である。すなわち、図3は、図1に示す単電池におけるセパレータ31を電極12または13側から見た様子を示すものである。図3に示すように、セパレータ31の電極に面する側の中央部(電極領域)32には、複数のガス流通溝33が平行に配置されている。外部より供給される反応ガス(すなわち、水素などの燃料ガスまたは空気などの酸化剤ガス)は、上部に設けられたガス入口34より人口側マニホールド35へと送られ、各ガス流通溝33に分配される。そして、ガス流通溝33を経て下側へ流れる反応ガスは、下部のガス出口36から外部に排出される。

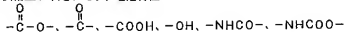
【0003】また、固体高分子電解質膜としては、スルホン酸基を含有するポリスチレン系陽イオン交換膜(カチオン導電性膜)、フルオロカーボンマトリクスにおいてトリフルオロエチレンをグラフト化した膜、およびパーフルオロカーボンスルホン酸膜(例えば、米田デュポン社製の「Nafion」)などがあげられる。これらの固体高分子電解質膜は、分子中にプロトン(水素イオン)交換基を備えており、常温下、飽和に水を含む状態で比抵抗が $2.0 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下となり、プロトン導電性電解質として機能する。なお、膜の飽和含水量は温度によって可逆的に変化する。一方、電極である燃料極および酸化剤極は、触媒層とこれを支える電極基材とからな

り、触媒層を固体高分子電解質膜に密着させて配置する。燃料極に燃料ガスである水素などを供給し、酸化剤極に酸化剤ガスである酸素または空気などを供給する。



すなわち、燃料電池においては、これらの反応により水素と酸素が反応して水を生成するのである。また、触媒層は、一般に微小な粒子状の白金触媒と攪水性を備えたフッ素樹脂から形成されており、反応ガスが三相界面まで効率的に拡散できるように細孔を有している。

【0004】このような固体高分子電解質型燃料電池は、固体高分子電解質膜の比抵抗を小さくして発電効率を高く維持するため、通常50〜100℃の運転温度で使用される。そして、前述のように、固体高分子電解質膜が飽和に含水することによりその比抵抗が小さくなり、プロトン導電性を発揮する。したがって、固体高分子電解質型燃料電池の発電効率を維持するためには、電解質膜の含水状態を飽和に維持することが必要となる。これに対し、反応ガスに水を供給し、湿度を高めた反応ガスを燃料電池へ供給することにより、電解質膜の乾燥を防止する方法が採用されている。しかし、前述のように、燃料電池の発電に際して生成する水は余剰の反応ガスとともに燃料電池の外部に排出されるため、単電池内の反応ガスに含まれる水分の量が反応ガスの流れ方向における位置によって差異を生ずる。すなわち、下流側（出口側）における反応ガスは、上流側（入口側）に比べて、生成水に相当する量の水分を余分に含むこととなる。このため、電解質膜の含水状態を飽和に維持すべく飽和状態に加湿した反応ガスを単電池に供給すると、出口側では水蒸気が過飽和となり、水滴と混在してしまう。このように、反応ガス中に液体状態の水が含まれることになると、水の表面張力が大きいことから、セパレータの反応ガス流通溝に停滞し、さらには流通溝を塞いで反応ガスの流れを阻害するという問題を生じうる。換言すれば、反応ガスの供給量が不足したり、電池特性※



または $-\text{NHCONH}-$

【0008】で示される部分を有する有機化合物が有効である。また、前記有機化合物がアミノ酸またはタンパク質であるのが有効である。また、前記無機化合物としてはシリカゲルが有効である。さらに、前記無機化合物としては、金属酸化物であるものも有効である。一方、前記親水性塗膜はフッ素樹脂からなるのが有効である。さらに、本発明の燃料電池においては、前記セパレータの流通溝の内表面において、前記親水性塗膜の境界表面張力を γ_a 、それ以外の面の境界表面張力を γ_b とした場合、

$$\text{関係式(1)} : \gamma_a > \gamma_b$$

*と、それぞれの触媒層と固体高分子電解質膜との界面に三相界面が形成され、以下の式(3)および(4)で示される電気的な化学反応が起こる。



※の低下をもたらし危険性がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】したがって、上述した従来技術の問題点に鑑み、本発明の目的は、燃料電池のセパレータ内において、ガス流通溝に発生した水滴を効率よく燃料電池の外部に排出し、反応ガスが安定して均一に流通する固体高分子電解質型燃料電池を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、固体高分子電解質膜からなる電解質層と、前記電解質層を挟む一対の電極層と、ガス流通溝を備え、前記電極層の外側に配された一対のセパレータとからなる単電池であって、一方のセパレータのガス流通溝に燃料ガスが供給され、他方のセパレータのガス流通溝に酸化剤ガスが供給される単電池を積層してなる固体高分子電解質型燃料電池であって、各セパレータのガス流通溝の内表面に親水性塗膜が形成されていることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池に関する。かかる本発明の燃料電池においては、前記燃料電池においては、前記セパレータの流通溝の内表面において、重力方向に対し最も下側に位置する面にのみ親水性塗膜が形成されているのが有効である。また、前記セパレータの流通溝の内表面において、重力方向に対し最も下側に位置する面に親水性塗膜が形成され、その他の面に攪水性塗膜が形成されているのが有効である。前記親水性塗膜は有機化合物または無機化合物から構成すればよい。前記有機化合物としては、

【0007】

【化2】

40★が成り立つことを特徴とする請求項2〜7のいずれかに記載の固体高分子電解質型燃料電池。

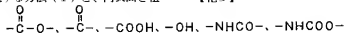
【0009】前記セパレータの流通溝の内表面において、前記親水性塗膜の水に対する接触角を θ_a 、それ以外の面の水に対する接触角を θ_b とした場合に、関係式(2)： $\theta_a < \theta_b$

が成り立つのが有効である。さらに、本発明は、固体高分子電解質膜からなる電解質層と、前記電解質層を挟む一対の電極層と、ガス流通溝を備え、前記電極層の外側に配された一対のセパレータとからなる単電池であって、一方のセパレータのガス流通溝に燃料ガスが供給さ

れ、他方のセパレータのガス流通溝に酸化剤ガスが供給される単電池を積層してなる固体高分子電解質燃料電池であって、各セパレータのガス流通溝の内表面が粗面処理されたことを特徴とする固体高分子電解質燃料電池に関する。また、各セパレータが前記電極層と接触する部分には、金属被膜を形成するのが有効である。

【0010】

【発明の実施の形態】 前述のように、本発明の固体高分子電解質燃料電池の最大の特徴は、燃料電質を構成するセパレータにおいて、ガス流通溝の内表面の少なくとも一部に親水性を持たせることにある。これによって、電池反応によって生成した水がガス流通溝内に停滞することなく、効率よく電池外に排出され、信頼性の高い燃料電池を提供する。このように、セパレータのガス流通溝の内表面に親水性部分を設ける方法としては、大きく分けて親水性塗膜を形成する方法(1)と、内表面を粗



または $-\text{NHCONH}-$

【0014】で示される部分を有する有機化合物からなるものが好ましい。これらの官能基および結合部分は親水性を有するからである。例えば酸素原子に起因する親水性、 $-\text{NHCO}-$ や $-\text{NH}$ 部分の凝集エネルギーに起因する親水性などがあげられる。かかる有機化合物としては、例えばポリビニルアルコール、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、2-ヒドロキシアクリレート樹脂などのアクリル系樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネートなどの樹脂、牛血清アルブミン、ヘモグロビン、キモトリプシンなどのタンパク質、ポリグルタミン酸、アスパラギン酸、ヒスチジン、リジンなどの(ポリ)アミノ酸などの親水性高分子化合物があげられる。このような有機化合物のなかでも、水に対する安定性、薄膜化が可能という理由からは、アミノ酸またはタンパク質が好ましい。このような有機化合物からなる親水性塗膜は、これらの化合物を含む溶液をセパレータのガス流通溝の内表面に塗布し、乾燥して形成することができる。また、樹脂からなる塗膜は、樹脂を構成するモノマー成分を含む溶液を前記内表面に塗布し、熱または光などによって重合させることにより形成することもできる。

【0015】つぎに、前記親水性塗膜は無機化合物で形成してもよい。このような無機化合物としては、例えばシリカゲルがあげられる。シリカゲルからなる親水性塗膜を形成する場合は、有機化合物を用いた場合より優れた親水性を付与することが可能である。例えば水に対する接触角を 0° にすることも可能である。シリカゲルからなる塗膜は、シリカゲルを粉砕し、数 \sim 数十 μm オーダーにした後、バインダーを介して表面に固着させて形成すればよい。また、前記無機化合物としては、例えば、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化マグネシウムなど※50

*面化して親水性を付与する方法(2)とがある。

【0011】(1)まず、親水性塗膜を形成する方法について説明する。この親水性塗膜は、前記セパレータの流通溝の内表面において、重力方向に対し最も下側に位置する面にのみ形成するのが好ましい。これは、前記流通溝において、少なくとも生成水などが流れる部位に親水性を持たせることにより、前記生成水が流れやすくし、流通溝内に停滞しないようにするためである。したがって、この場合、重力方向に対し最も下側に位置する面以外の面には、親水性塗膜を形成するのが好ましい。このような親水性部位を前記内表面に形成することにより、生成水を親水性部位へと押しやり、より流通しやすくするためである。

【0012】前記親水性塗膜としては、

【0013】

【化3】

※の金属酸化物があげられる。このような金属酸化物で親水性塗膜を形成すると、水に対する安定性など、電池駆動時の耐久性が向上し得るという利点がある。かかる金属酸化物からなる塗膜は、例えば(1)バインダーを介して固着させる方法、または(2)セパレータに金属セパレータを用い、マスクを施すなどして流通溝のみを酸化する方法により形成すればよい。ゾルゲル法も用いることができる。

【0016】一方、前記親水性塗膜は、フッ素樹脂で構成するのが好ましい。このようなフッ素樹脂としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン樹脂(PTFE)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体樹脂(FEP)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体樹脂(PFA)、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体樹脂(ETFE)、クロロトリフルオロエチレン樹脂(PCTFE)、フルオロビニリデン樹脂(PVDF)などがあげられる。なかでも、PTFEが好ましい。このような、親水性塗膜は、前述のように、高分子化合物からなる親水性塗膜を形成する場合と同様にして形成することができる。

【0017】このように、前記セパレータの流通溝の内表面に親水性部分が設けられたことを示すものとして、境界表面張力および接触角がある。すなわち、前記親水性塗膜の境界表面張力を γ_a 、それ以外の面の境界表面張力を γ_b とした場合、

$$\text{関係式(1): } \gamma_a > \gamma_b$$

が成り立つのが好ましい。さらに、前記セパレータの流通溝の内表面において、前記親水性塗膜の水に対する接触角を θ_a 、それ以外の面の水に対する接触角を θ_b とし

た場合に、

関係式(2): $\theta_a < \theta_g$

が成り立つのが好ましい。

【0018】一方、各セパレータが前記電極層と接触する部分(集電部)には、金属被膜を形成するのが好ましい。特に、金属被膜からなる親水性塗膜を設ける場合には、かかる金属被膜を設けるのが好ましい。これは、金属表面を酸化処理する際、集電部が酸化されると導電性が低下するため、電池出力が低下するという理由によるものである。なお、上述の塗膜の厚さは、本発明の効果

を損なわない範囲で適宜選択すればよい。

【0019】(2) つぎに、セパレータのガス流通溝の内表面を粗面処理することにより、親水性を付与する方法について説明する。このような粗面化処理によれば、セパレータのガス流通溝の内表面に微細な凹凸形状が形成され、生成水との接触面積が大きくなる。これにより、親水性を有するものと思われる。粗面化の程度は、表面粗さ(Ra)で表す。本発明においては、数十分の μm 程度であればよい。このような粗面化は、具体的には、例えばサンドブラスト法、電解処理、粒子研磨、

オゾン処理などにより行えばよい。

【0020】このように、本発明の燃料電池においては、セパレータの流通溝を上記のような構成にすることにより、生成水の排水効率が向上し、反応ガスが安定して流れるようになり、固体高分子電解質型燃料電池の性能の低下を抑えることが可能になる。上記(1)の構成においては、界面表面張力の大きい親水性塗膜によって、生成水がセパレータ表面より小さな接触角をなして水滴となる。そのため、ガス流通溝を閉塞するほどの水滴には成長せず、また親水性塗膜表面を伝って、ガス流通溝に留まることなく、所定の流路まで導かれることによる。また、上記(2)の構成においては、微細な凹凸面が親水性を有し、これによって、生成水がセパレータ表面より小さな接触角をなして水滴となる。そのため、ガス流通溝を閉塞するほどの水滴には成長せず、またそれらの親水性表面を伝って、ガス流通溝に留まることなく、所定の流路まで導かれることによる。

【0021】親水性塗膜、または微細な凹凸面からなる親水性表面は、セパレータの内表面全面に設けるのがより効果的ではあるが、全面でなくセパレータの流通溝において、重力方向に対し最も下側に位置する面にのみ設けても排水効果を向上させることができる。これは、前記親水性処理面以外に付着した水滴は、それに働く重力のために、その下側に設けた親水性処理面上に落下することになり、親水性処理面の表面を伝ってガス流通溝に留まることなく、燃料電池の外部に効率よく排出されることになるからである。また、親水性塗膜を用いた場合でも、親水性表面以外の面に親水性塗膜を形成した場合、より排水効率が向上する。水滴のセパレータ表面に対する接着強度がより小さくなるため、より重力によ

て滴下しやすくなるためである。なお、本発明の固体高分子電解質型燃料電池において、前記セパレータ以外の構成要素については、従来のものと同様であればよい。

【0022】以下に、実施例を用いて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらにのみ限定されるものではない。

【0023】

【実施例】《実施例1》図4は、本発明の実施例1に係る固体高分子電解質型燃料電池における単電池の一実施例の概略分解断面図である。固体高分子電解質膜41を挟持する燃料極42と酸化剤極43の両外面に、反応ガス流通溝45を備えたセパレータ44を配置した。セパレータ44は、反応ガス流通溝45が燃料極42または酸化剤極43に面するように配置し、ガスシール体47で気密に保持して構成した。なお、本実施例では、固体高分子電解質膜41として、米国デュポン社製のナフィオンを用いた。また、セパレータは、カーボン粉末とフェノール樹脂を混合したものを一定の金型に入れ、加圧状態で加熱成形して得た。その後、反応ガス流通溝45となる内表面にポリウレタン系樹脂(東亜合成化学(株)製のM1210)からなる親水性塗膜48を光重合合法により設けた。

【0024】このような構成によれば、固体高分子電解質膜41の含水状態を飽和に維持するために飽和状態に加温して供給した反応ガスの水分、および燃料電池の発電により生成した反応生成水によって不具合が生じることなかった。すなわち、これらの水が飽和状態となつて液化し、セパレータ44の反応ガス流通溝に水滴として付着する事態が生じても、反応ガス流通溝45の表面には親水性塗膜が形成されているため、ガス流通溝を閉塞するほどの水滴には成長せず、親水性塗膜表面を伝ってガス流通溝に留まることなく、所定の流路まで導かれた。これにより、燃料電池に対する反応ガスの供給が不足する危険性が回避され、反応ガスが安定して均一に流通することができた。なお、図4に示した構成においては、セパレータに冷却水流通溝46を設けて単電池を冷却したが、これに限るものでなくセパレータ以外の別途構成部品にこの冷却機能を持たせてもよい。

【0025】《実施例2〜7》セパレータの反応ガス流通溝の内面に設ける塗膜を、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリエステル系樹脂(日本化薬(株)製のHx620)、2-ヒドロキシアルキレート樹脂、牛血清アルブミン(BSA)、ポリグリタミン酸またはシリカゲルに代えた以外は、実施例1と同様の構成の固体高分子電解質型燃料電池を作製した。これらの燃料電池においても、固体高分子電解質膜の含水状態を飽和に維持するために飽和状態に加温して供給される反応ガスの水分、及び燃料電池の発電により生成した反応生成水によって不具合が生じることなかった。すなわち、これらの水が飽和状態となつて液化し、セパレータの反応ガ

ス流通溝に水滴として付着する事態が生じても、反応ガス流通溝の表面には上記した親水性塗膜が形成されているため、ガス流通溝を閉塞するほどの水滴には成長せず、親水性塗膜表面を伝ってガス流通溝に留まることなく、所定の流路まで導かれた。これにより、燃料電池に対する反応ガスの供給が不足する危険性が回避され、反応ガスが安定して均一に流通することができた。なお、本実施例では、セパレータに冷却水流通溝を設けて単電池を冷却しているが、これに限るものでなくセパレータ以外の別途構成部品にこの冷却機能を持たせてもよい。

【0026】《実施例8》図5は、本発明の固体高分子電解質型燃料電池における単電池の概略分解断面図である。固体高分子電解質膜51を挟持する燃料極52と酸化剤極53の両外面に、反応ガス流通溝54を備えたセパレータ54を、反応ガス流通溝54が燃料極52あるいは酸化剤極53に面するように配置し、ガスシール層57で気密に保持して構成した。本実施例では、固体高分子電解質膜51として、デュボン社製のナフィオンを用いた。また、セパレータは、カーボン粉末とフェノール樹脂を混合したもの一定の金型に入れ加圧状態で、加熱形成して得た。その後、セパレータの反応ガス流通溝55の内面のうち重力方向に対して最も下側に位置する面56にはポリウレタン系樹脂（東亜合成化学（株）製のM1210）からなる親水性塗膜58、その他の面57にはテトラフルオロエチレンからなる撥水性塗膜59を設けた。本構成においては、固体高分子電解質膜51の含水状態を飽和に維持するために飽和状態に加湿して供給される反応ガスの水分、および燃料電池の発電により生成された反応生成水による不具合は生じなかった。すなわち、これらの水が過飽和状態となって液化し、セパレータ54の反応ガス流通溝に水滴として付着する事態が生じても、反応ガス流通溝55の内面のうち重力方向に対して最も下側に位置する面56には親水性塗膜が形成されているため、ガス流通溝を閉塞するほどの水滴には成長せず、親水性塗膜表面を伝ってガス流通溝に留まることなく、所定の流路まで導かれた。これにより、反応ガスの供給が不足する危険性が回避され反応ガスが安定して均一に流通することができた。なお、本実施例では、セパレータに冷却水流通溝56を設けて単電池を冷却しているが、これに限るものでなくセパレータ以外の別途構成部品にこの冷却機能を持たせてもよい。

【0027】《実施例9》図6は、本発明の固体高分子電解質型燃料電池における実施例2に係る単電池の概略分解断面図である。固体高分子電解質膜61を挟持する燃料極62と酸化剤極63の両外面に、反応ガス流通溝

64を備えたセパレータ64を、反応ガス流通溝65が燃料極62あるいは酸化剤極63に面するように配置し、ガスシール層67で気密に保持して構成した。本実施例では、固体高分子電解質膜61として、米国デュボン社製のナフィオンを用いた。また、セパレータは、カーボン粉末とフェノール樹脂を混合したもの一定の金型に入れ加圧状態で、加熱形成して得た。その後、セパレータの反応ガス流通溝65の内面のうち重力方向に対して最も下側に位置する面66にはポリウレタン系樹脂（東亜合成化学（株）製のM1210）からなる親水性塗膜68を設けた。本構成においては、固体高分子電解質膜61の含水状態を飽和に維持するために飽和状態に加湿して供給した反応ガスの水分、および燃料電池の発電により生成された反応生成水による不具合は生じなかった。すなわち、これらの水が過飽和状態となって液化し、セパレータ64の反応ガス流通溝に水滴として付着する事態が生じても、反応ガス流通溝65の内面のうち重力方向に対して最も下側に位置する面66には親水性塗膜が形成されているため、ガス流通溝を閉塞するほどの水滴には成長せず、親水性塗膜表面を伝ってガス流通溝に留まることなく、所定の流路まで導かれた。これにより、反応ガスの供給が不足する危険性が回避され反応ガスが安定して均一に流通することができた。なお、本実施例では、セパレータに冷却水流通溝66を設けて単電池を冷却しているが、これに限るものでなくセパレータ以外の別途構成部品にこの冷却機能を持たせてもよい。

【0028】また、セパレータ表面の境界表面張力および水に対する接触角と燃料電池の排水効率（つまり電池性能）との間にはある一定の相関関係が成立することがわかった。表1に、本実施例におけるセパレータ表面の境界表面張力（水-エタノール系でジスマンローにより算出）、水に対する接触角、流通溝の排水状態、および燃料電池の性能低下の様子を示す。なお、これらは30℃で測定した。表1より、良好な排水効率と電池性能を示す燃料電池では、セパレータの流通溝において、親水性塗膜を設けた面の境界表面張力を γ_a 、それ以外の面の境界表面張力を γ_b としたとき、 γ_a と γ_b が関係式（1）： $\gamma_a > \gamma_b$ を満たすことがわかった。また、セパレータの流通溝において、親水性塗膜を設けた面の水に対する接触角を θ_a 、それ以外の面の水に対する接触角を θ_b としたとき、関係式（2）： $\theta_a < \theta_b$ を満たすことがわかった。

【0029】

【表1】

11

12

		親水性塗膜	撥水性塗膜	γ_a (dyne/cm)	γ_b (dyne/cm)	θ_a (deg.)	θ_b (deg.)	排水状態	電池性能
実 施 例	1	MI210	—	45	25	58	85	水滴無し	初期性能維持
	2	PVA	—	41	25	62	85	水滴無し	初期性能維持
	3	HBE20	—	39	25	68	85	水滴無し	初期性能維持
	4	2 β -D β 67 α -ホル	—	40	25	65	85	水滴無し	初期性能維持
	5	牛血清アルブミン	—	41	25	60	85	水滴無し	初期性能維持
	6	ポリ γ -アミノ酸	—	40	25	62	85	水滴無し	初期性能維持
	7	シリカゲル	—	55	25	20	85	水滴無し	初期性能維持
	8	MI210	—	45	25	58	85	水滴無し	初期性能維持
	9	MI210	フッ素樹脂	45	20	58	95	水滴無し	初期性能維持
比較例1	—	—	—	—	25	85	85	水滴多数 一部閉塞	次第に低下

【0030】《実施例10》図7は、本発明に係る固体高分子電解質型燃料電池における別の単電池の概略分解断面図である。固体高分子電解質膜71を挟持する燃料極72と酸化剤極73の両外面に、反応ガス流通溝75を備えたセパレータ74を、反応ガス流通溝75が燃料極72または酸化剤極73に面するように配置し、ガスシール層77で気密に保持して構成した。本実施例では、固体高分子電解質膜71として、米国デュポン社製のナフィオンを用いた。また、セパレータはカーボン粉末とフェノール樹脂を混合したものを一定の金型に入れ加圧状態で、加熱形成して得た。その後、サンドブラスト処理により、その反応ガス流通溝75となる内表面を粗面処理し、微細凹凸面78を形成した。本構成においては、固体高分子電解質膜71の含水状態を飽和に維持するために飽和状態に加湿して供給される反応ガスの水分、および燃料電池の発電に際し生成された反応生成水による不具合は生じなかった。すなわち、これらの水が過飽和状態となって液化し、セパレータ74の反応ガス流通溝75の表面の凹凸に起因して親水性機能を示すため、ガス流通溝を閉塞するほどの水滴には成長せず、その表面を伝ってガス流通溝に留まることなく、所定の流路まで導かれた。これにより、反応ガスの供給が不足する危険性が回避され反応ガスが安定して均一に流通することができた。なお、図7に示した構成においては、セパレータに冷却水流通溝76を設けて単電池を冷却しているが、これに限るものでなくセパレータ以外の別途構成部品にこの冷却機能を持たせてもよい。

【0031】《実施例11》図8は、本発明に係る固体高分子電解質型燃料電池におけるまた別の単電池の概略分解断面図である。固体高分子電解質膜81を挟持する燃料極82と酸化剤極83の両外面に、反応ガス流通溝85を備えたセパレータ84を、反応ガス流通溝85が燃料極82または酸化剤極83に面するように配置し、ガスシール層87で気密に保持して構成した。本実施例では、固体高分子電解質膜81として、米国デュポン社*

製のナフィオンを用いた。また、セパレータは以下のように作製した。すなわち、ステンレス製削のセパレータの表面に、チタンを含む溶液をコーティングし、酸素雰囲気下で400℃、1時間加熱処理し、酸化チタンからなる金属酸化物被膜88を形成した。その後、集電部分の金属酸化物被膜を切削、研磨処理により除去し、金属(チタン)面89を露出させた本構成においては、固体高分子電解質膜81の含水状態を飽和に維持するために飽和状態に加湿して供給される反応ガスの水分、および燃料電池の発電により生成した反応生成水による不具合は生じなかった。すなわち、これらの水が過飽和状態となって液化し、セパレータ84の反応ガス流通溝に水滴として付着する事態が生じて、反応ガス流通溝85の表面には親水性機能を示す金属酸化物が形成されているため、ガス流通溝を閉塞するほどの水滴には成長せず、その表面を伝ってガス流通溝に留まることなく、所定の流路まで導かれた。これにより、反応ガスの供給が不足する危険性が回避され反応ガスが安定して均一に流通することができた。なお、図8に示した構成においては、セパレータに冷却水流通溝86を設けて単電池を冷却しているが、これに限るものでなくセパレータ以外の別途構成部品にこの冷却機能を持たせてもよい。

【0032】《比較例1》セパレータ表面に親水性処理面を形成することなく、実施例1記載と同様の構成の固体高分子電解質型燃料電池を作製した。この燃料電池の起電力は、初期は実施例記載のものと同等の値を示したが、数時間経過後低下する傾向を示した。その後、燃料電池を解体し、セパレータの流通溝中の水滴の状態を観測したところ、反応ガスの下流側すなわち出口側で多量の水滴が観測された。電池性能の低下は、これらの水滴による流通溝の閉塞によってガス供給量が減少したことによるものと考えられる。なお、上記実施例においては、単電池を横方向に積層している燃料電池について述べたが、本発明は、単電池を上下方向に積層した燃料電池についても適用できる。

【0033】

【発明の効果】上述のように、本発明によれば、セパレータのガス流通溝の内表面に親水性部位を設けることによって、反応ガス流通溝における水滴による閉塞を抑制し、反応ガスが安定して均一に流通する固体高分子電解質型燃料電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来の固体高分子電解質型燃料電池における単電池の基本構成を示す概略断面図である。

【図2】単電池を積層して構成される燃料電池積層体の概略側面図である。

【図3】単電池を構成するセパレータを電極側から見た概略斜視図である。

【図4】本発明の実施例1における単電池の概略分解断面図である。

【図5】本発明の実施例2における単電池の概略分解断面図である。

【図6】本発明の実施例3における単電池の概略分解断面図である。

【図7】本発明の実施例4における単電池の概略分解断面図である。

【図8】本発明の実施例5における単電池の概略分解断面図である。

【符号の説明】

11 固体高分子電解質膜

12 燃料極

13 酸化剤極

14 セパレータ

15 ガス流通溝

16 冷却水流通溝

17 ガスシール層

21 単電池

22 集電板

23 絶縁板

24 締付板

25 締付ボルト

26 皿バネ

27 締付ナット

31 セパレータ

32 電極領域

33 ガス流通溝

34 ガス入口

35 マニホールド

36 ガス出口

41 固体高分子電解質膜

42 燃料極

43 酸化剤極

44 セパレータ

45 ガス流通溝

46 冷却水流通溝

47 ガスシール層

48 親水性塗膜

51 固体高分子電解質膜

52 燃料極

53 酸化剤極

54 セパレータ

55 ガス流通溝

56 冷却水流通溝

57 ガスシール層

58 親水性塗膜

59 親水性塗膜

61 固体高分子電解質膜

62 燃料極

63 酸化剤極

64 セパレータ

65 ガス流通溝

66 冷却水流通溝

67 ガスシール層

68 親水性塗膜

71 固体高分子電解質膜

72 燃料極

73 酸化剤極

74 セパレータ

75 ガス流通溝

76 冷却水流通溝

77 ガスシール層

78 微細凹凸面

81 固体高分子電解質膜

82 燃料極

83 酸化剤極

84 セパレータ

85 ガス流通溝

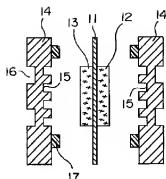
86 冷却水流通溝

87 ガスシール層

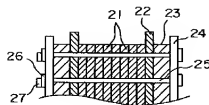
88 金属酸化物被膜

89 金属面

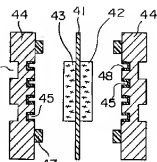
【図1】



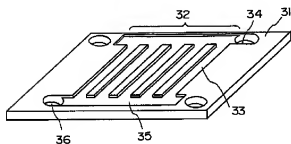
【図2】



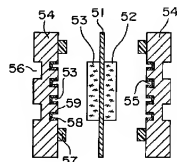
【図4】



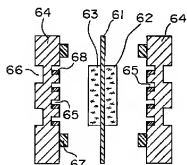
【図3】



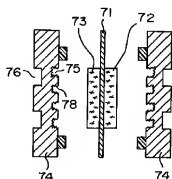
【図5】



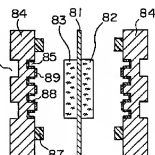
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 新倉 順二
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 羽藤 一仁
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

Fターム(参考) 5H026 A006 C003 B000